



حد اپتیکی در ساختارهای نانوذرات طلا تهیه شده به روش کندوسوز لیزری

مروارید رشیدیان و داود درانیان

آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسمما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده - در این مقاله ، تولید نانوذرات طلا با استفاده از روش کندوسوز لیزر پالسی در آب بیان شده است. طیف جذبی نوری نمونه ها به روش طیف سنجی و اندازه آنها توسط روش میکروسکوب روبشی الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است. روش اندازه گیری حد اپتیکی نمونه ها و نتایج حاصل از آن ارائه شده است. نتایج آزمایش حد اپتیکی با لیزر کم توان نشودیم یاگ پیوسته (طول موج ۵۳۲ نانو متر) بیانگر رفتار خطی نمونه ها در توان های ورودی کمتر از حدود ۷۰ میلی وات و پاسخ غیرخطی به ازای توان های بیش از این محدوده توانی است. نشان داده شده است که مهمترین عامل موثر بر فرایند محدود سازی نوری در محلول نانوذرات فلزی ، ضربی شکست گرمایی غیر خطی ناشی از اثرات تشدید پلاسمونی سطحی است.

کلید واژه- کندو و سوز لیزری، نانوذره طلا، حد اپتیکی، ضربی شکست گرمایی.

Optical Limiting of Gold Nanoparticles Prepared by Laser Ablation Method

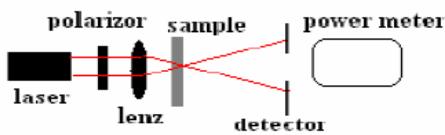
Morvarid Rashidian and Davoud Dorranian

Laser Lab., Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract-In this manuscript; preparation of gold nanoparticles using the pulsed laser ablation of gold target in water has been described. Optical absorption spectrum of nanoparticle suspensions in water has been observed and nanoparticles sizes have been analyzed by transmission electron Microscopy. The optical limiting measurement method is explained and obtained results are presented. The results of optical limiting experiments with CW ND YAG laser beam (wavelength 532nm) indicate linear response of samples when input power is below about 70 mW and nonlinear respons to large powers than this limitation. Results reveal that thermal nonlinear refraction index due to surface plasmon resonance is the main responsible for the limiting behavior of the metallic nanoparticles suspensions.

Keywords: Laser ablation, gold nanoparticles, optical limiting, thermal refractive index.

۱- مقدمه



شکل ۱: چیدمان آزمایشگاهی روش اندازه گیری حد اپتیکی.

فلزی ، ضریب شکست گرمایی غیر خطی ناشی از اثرات تشیدید پلاسمونی سطحی است [۳].

۲- روش آزمایش

در این تحقیق ابتدا نمونه های نانوذرات طلا در آب را با متدهای (روش) کند و سوز لیزری تهیه کردیم. بدین منظور از یک لیزر نئودیم یاگ (طول موج 1064nm)، پهنهای تپ ۷ نانو ثانیه و نرخ تکرار 10Hz جهت کندو سوز هدف طلا با خلوص 99.5% در آب استفاده شد. ظرف کندو سوز حاوی 20mL لیتر آب بود و ارتفاع آب روی هدف 10mm سانتیمتر بود. شعاع پرتو 6mm میلیمتر و چگالی انرژی پالس لیزر بر سطح طلا 18J بر سانتیمتر مربع بود. جهت کانونی کردن پرتو لیزر از یک عدسی با فاصله کانونی 8mm سانتی متر استفاده نمودیم. به منظور استفاده بهینه از باریکه لیزر در طول آزمایش، نگهدارنده نمونه روی یک صفحه دو بعدی چرخان قرار می گیرد، بطوریکه در تمام مدت کندو سوز هدف در کانون باریکه قرار گیرد. عمل کندو سوز به مدت $4\text{~}6\text{~}\mu\text{s}$ دقيقه انجام شد که در آن مبادرت به تهیه دو نمونه محلول نانوذره طلا کردیم. نمونه های بدست آمده را $52\text{~}81\text{~}\mu\text{m}$ نامیم که غلظت نانو ذره در آنها به ترتیب عبارتند از $10^{-4}\text{~}5/3\times 10^{-4}$ و $6/4\times 10^{-4}\text{~}\mu\text{mol/L}$.

خواص اپتیکی ذرات را با کمک آزمایشهای طیف سنجی در ناحیه مادون قرمز نزدیک، مریبی و ماوراء بنفش با دستگاه T80 و همچنین اندازه آنها را با کمک تصویر برداری TEM از شرکت فیلیپس انجام دادیم.

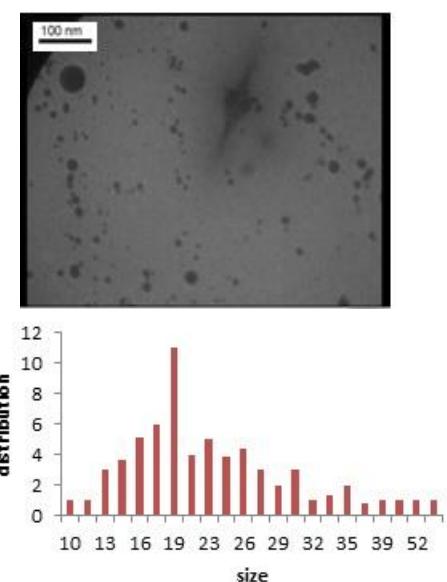
برای انجام آزمایش حد نوری از یک لیزر کم توان موج پیوسته هارمونیک دوم نئودیم-یاگ با توان 170~mJ وات و طول موج 532~nm مورد استفاده کردیم. شماتیک چیدمان آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است. فاصله کانونی عدسی بکار رفته در این چیدمان 65~mm میلی متر است. توان سنجها نیز متناسب با لیزر های کم توان موج پیوسته انتخاب شدند. جهت اندازه گیری حد

اثرات اپتیک غیر خطی نانو ذرات فلزی باعث شده است که این مواد کاندیدای مناسبی در ساخت ادوات و قطعات نوری باشند. مثلاً اثر محدود سازی، از تابش زیاد نور به چشم ها و سنسورها جلوگیری می کند. با وجود کاربرد وسیع لیزر های موج پیوسته، لازم است بررسی حد نوری بیشتر مورد توجه قرار گیرد.

نانو ذرات فلزی خواص متفاوتی را نسبت به حالتی که متراکم هستند از خود نشان می دهند. خواص نوری، مغناطیسی و الکتریکی آنها به شکل و سایز ذرات بستگی دارد. محدودگرهای نوری یکی از مهمترین انواع وسایل برای کاهش پرتو های ورودی باشد بالا هستند. مکانیزم های موثر بر حد نوری، جذب اشباع معکوس، جذب دو فوتونی و اثر کر می باشد، که منجر به پدیده های گرمایشی و پراکنده ای شوند. مکانیزم اثر حد نوری لیزر های کم توان موج پیوسته بر اساس فرایند ضریب شکست گرمایی، ناشی از توزیع شعاعی گاوسی پرتو لیزری برخورده است. این پدیده منجر به تغییراتی در ضریب شکست نمونه می شود (اثر لنز گرمایی). در نزدیکی باند تشیدید پلاسمونی سطحی نانو ذرات فلزی، خواص غیر خطی قابل توجهی دارند. امروزه خاصیت غیر خطی نوری نانو ذرات فلزی در محیط دی الکتریک به دلیل قطبش پذیری بالا و پاسخ غیر خطی سریع، بسیار مورد توجه قرار گرفته است که می تواند نوید بخش استفاده بیشتر آنها در ساخت وسایل نوری باشد [۱].

نانوذرات علاوه بر رفتار اپتیکی خطی، دارای رفتار اپتیکی غیر خطی هم هستند که ناشی از شدتهای بالای لیزر است. در این میان حد اپتیکی پدیده ای است که بیانگر مرز این دو حالت است. طراحی محدود کننده های نوری بگونه ای است که برای انرژی های ورودی کم، عبور بالایی دارند، در حالیکه مانع عبور باریکه های لیزری قوی می شوند [۲].

در این مقاله، تولید نانو ذرات طلا با استفاده از روش کندو سوز لیزر تپی بیان شده است. خواص نوری خطی و ساختاری آنها مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه روش اندازه گیری حد نوری نمونه ها و نمودارهای حاصل از آن ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که مهمترین عامل موثر بر فرایند محدود سازی نوری در محلول نانوذرات



شکل ۳. تصویر TEM نانوذرات طلا در آب.

ثابت میرایی اپتیکی طلا $v_f = 4.1 \times 10^{14}$ nms⁻¹ سرعت الکترونها در سطح فرمی و r شاعع نانوذرات است. K در این رابطه ثابتی از مرتبه واحد است [۳]. بدین ترتیب اندازه متوسط نانوذرات ۱۲ نانومتر است. برای تایید صحت این محاسبه نمودار جذب ذرات را رسم می‌کنیم. مطابق نظریه مای، سطح مقطع جذب نانوذرات کروی از رابطه

$$C_{\text{ext}} = (24\pi^2 r^3 / \lambda) [\epsilon_m^{3/2} \epsilon^2 / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + 2\epsilon_m)] \quad (2)$$

تعیین می‌شود. در این رابطه C_{ext} سطح مقطع جذب و λ طول موج پرتو الکترومغناطیسی است. r همان سایز متوسط نانوذرات است. ϵ_1, ϵ_2 و ϵ_m به ترتیب قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک نانوذرات و نیز تابع دی الکتریک محیط هستند. نمودار رابطه ۲ نیز در شکل ۲ بصورت نقطه چین رسم شده است. تطابق بسیار خوب قله نمودارهای جذب و قله نمودار رابطه ۲ بیانگر صحت بالای اندازه محاسبه شده نانوذرات طلا است [۳].

تصویر TEM نانوذرات و منحنی فراوانی فراوانی اندازه آنها در شکل ۳ بیانگر اندازه ۱۹ نانومتر با بیشینه فراوانی است. در اغلب گزارشها اندازه محاسبه شده نانوذرات از نظریه مای کمتر از اندازه واقعی آنها می‌باشد [۴]. تصویر نشان میدهد که نانوذرات کروی هستند و چسبندگی در آنها تقریباً وجود ندارد.

نوری توان باریکه لیزر را با استفاده از فیلترهای مختلف تغییر می‌دهیم. هدف این آزمایش بدست آوردن توان پرتو لیزر عوری از نمونه بر حسب توان ابتدایی لیزر در توانهای مختلف می‌باشد. روزنه قرار گرفته جلوی توان سنج از رسیدن انرژی پراکنده شده به حس گر توان سنج جلوگیری می‌نماید.

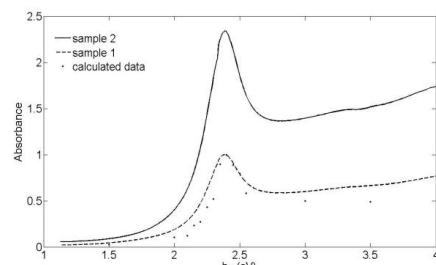
۳- نتایج و بحث

در شکل (۲) طیف جذبی نوری نانوذرات طلا در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۲۰۰ نانومتر توسط اسپکتروفوتومتر نشان داده شده است. قله جذبی پلاسمونی در محدوده ۵۲۰ نانومتر در تصویر قابل مشاهده است. حضور قله پلاسمونی در این طول موج نشان دهنده حضور نانوذرات طلا در آب می‌باشد. مشاهده می‌شود که با افزایش تراکم نانوذرات طلا در محلول، جذب نمونه‌ها افزایش می‌یابد. قله‌های جذبی نمونه‌ها در حدود ۵۲۰ نانومتر است. به عبارت دیگر مکان قله طیف با تغییر غلظت آنها در دو نمونه تغییر نیافته است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که اندازه نانوذرات تغییر نکرده است. مطابق نظریه مای اگر اندازه نانوذرات زیاد شود، قله طیف جذبی تشدید پلاسمونی به سمت طول موجهای بزرگتر شیفت می‌یابد [۳]. برای تعیین اندازه نانوذرات تولید شده هم از عکسبرداری میکروسکپ الکترونی عبوری TEM و هم از روش نظریه مای استفاده شد.

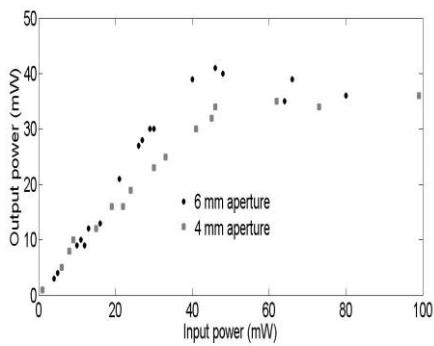
مطابق نظریه پراکنگی مای دورود(دروود) شاعع نانوذرات و پهنانی قله جذب پلاسمونی آنها در یک تناظر یک به یک از رابطه زیر به هم مربوط می‌شوند [۳].

$$\gamma = \gamma_{\text{bulk}} + K v_f / r \quad (1)$$

در این رابطه γ بسیار کمتر از $\gamma_{\text{bulk}} = 1.64 \times 10^{14}$ s⁻¹ و $v_f = 3.4 \times 10^{14}$ s⁻¹ به ترتیب پهنانی پیک جذب پلاسمونی نانوذرات و



شکل ۲: نمودار طیف جذبی نانوذرات طلا.



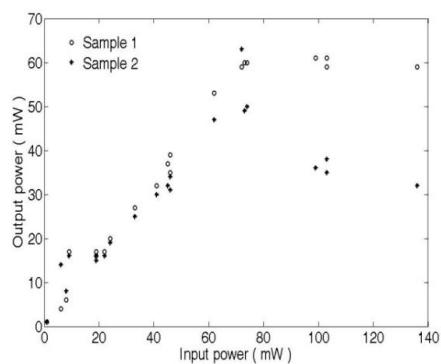
شکل ۵: نمودار شدت پرتو خروجی نسبت به شدت پرتو ورودی نمونه ۲ با روزنه های متفاوت.

برده شده در آزمایش اندازه گیری مورد بررسی قرار گرفت.

جهت بروز رفتار حد اپتیکی دو دلیل اصلی ارائه شده است. یکی از آنها آغاز فرایند جذب خطی ماده در شدت خاصی از نور فرودی است و دیگری پراکندگی می باشد. مجموع دو اندازه گیری ارائه شده در این مقاله تایید می کند که رفتار حد اپتیکی در محلول نانوذرات طلا بکار رفته در این تحقیق ناشی از پراکنده شدن نور توسط ذرات است. مطابق نتیجه آزمایش اول با افزایش غلظت نانوذرات طلا در محلول حد اپتیکی با شدت بیشتری بروز می کند. که البته می تواند ناشی از جذب هم باشد. چرا که طول موج پرتو بکار رفته در اندازه گیری حد اپتیکی به قله جذب پلاسمونی نانوذرات بسیار نزدیک است. ولی اگر حد اپتیکی به دلیل جذب غیر خطی بود، با تغییر روزنه تغییر چندانی نشان نمیداد. افزایش اثر حد اپتیکی با کوچکتر شدن روزنه به وضوح نشان می دهد که مکانیزم غالب در حد اپتیکی نانوذرات پدیده پراکندگی می باشد.

مراجع

- [1] Mie and Beyond, *Optical Properties of Nanoparticle Systems*, Wiley, 2011.
- [2] M. Rashidian, D. Dorranian, S. Ahmadi Darani, S. Saghafi, M. Ghoranneviss, *Nonlinear responses and optical limiting behavior of Basic Violet 16 dye under CW laser illumination*, Optik **120**, 1000 (2009).
- [3] M. Rashidian, D. Dorranian, *Effect of concentration on the plasmonic absorption and optical nonlinearity of gold nanoparticles*, Optical Engineering **51**, 089001 (2012).
- [4] E. Solati, M. Mashayekh, D. Dorranian, *Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation*, Appl. Phys. A **112**, 689 (2013).



شکل ۶: نمودار شدت پرتو خروجی نسبت به شدت پرتو ورودی نمونه های نانوذرات.

نتایج مربوط به آزمایش حد اپتیکی نوری هر دو نمونه S1 و S2 در شکل ۶ نشان داده شده است. این اندازه گیری با روزنه ۶ میلیمتری صورت گرفته و قطر حس گر توان سنج نیز ۲ سانتیمتر بود. همانطور که در شکل مشاهده می شود با بکارگیری توانهای کمتر لیزر، شدت پرتو ورودی و خروجی تقریباً متناسب هستند و شدت خروجی بصورت تابعی خطی از شدت ورودی افزایش می یابد. این رفتار نمونه ها تا یک شدت آستانه ادامه دارد. با توجه به نتایج بدست آمده این شدت آستانه برای نمونه ۱ در ۸۰ میلی وات و برای نمونه ۲ در ۶۰ میلی وات رخ می دهد. عبارتی افزایش غلظت نانوذرات در محلول باعث کاهش مقدار شدت آستانه حد اپتیکی می شود. افزایش پرتو ورودی از این مقدار بحرانی باعث افزایش شدت خروجی نمی شود و شدت خروجی تقریباً ثابت باقی می ماند. محلولهای نانوذرات طلا مواد بسیار مناسبی برای محدود کننده های اپتیکی هستند. در شکل ۵ نمودار شدت پرتو خروجی اندازه گیری شده از نمونه ۲ بر حسب شدت ورودی با استفاده از دو روزنه متفاوت ۴ و ۶ میلیمتری نشان داده شده است. نسبت به حالت قبل با افزایش قطر روزنه، حد اپتیکی به حدود کمتر از ۴۰ میلی وات کاهش یافته است. و در مورد روزنه کوچکتر حد اپتیکی در شدت کمتری رخ می دهد. عبارتی اندازه روزنه عامل بسیار تاثیر گذاری بر حد اپتیکی محلول نانوذرات است.

۴- نتیجه گیری

حد اپتیکی نانوذرات طلا محلول در آب با توجه به غلظت نانوذرات در محلولها و نیز با توجه به اندازه روزنه بکار